

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Chan-ho PAK et al.)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: July 28, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: CARBON MOLECULAR SIEVE AND)	
METHOD FOR MANUFACTURING)	
THE SAME)	
)	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2003-9097

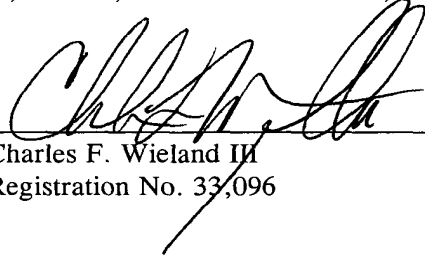
Filed: February 13, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: July 28, 2003

By: 
Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2003-9097

Date of Application: 13 February 2003

Applicant(s): Samsung Electronics Co., Ltd.

7 March 2003

COMMISSIONER

10200320009097

2003/3/8

[Document Name]	Patent Application
[Application Type]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0007
[Filing Date]	2003.02.13
[IPC]	C01B
[Title]	Carbon molecular sieve and preparation method thereof
[Applicant]	
[Name]	Samsung Electronics Co., Ltd.
[Applicant code]	1-1998-104271-3
[Attorney]	
[Name]	Young-pil Lee
[Attorney's code]	9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.]	2003-003435-0
[Attorney]	
[Name]	Hae-young Lee
[Attorney's code]	9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.]	2003-003436-7
[Inventor]	
[Name]	PAK, Chan Ho
[I.D. No.]	680525-1551413
[Zip Code]	137-131
[Address]	108-206 Yangjae Woosung Apt., Yangjae 1-dong, Seocho-gu, Seoul
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	KIM, Ji Man
[I.D. No.]	690822-1470616
[Zip Code]	442-739

10200320009097

2003/3/8

[Address] 111-102 Hwanggol Maeul Jugong Apt., Youngtong-dong,
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] LEE, Hyung Ik
[I.D. No.] 750505-1409011
[Zip Code] 442-750
[Address] 407-1405 Wooman Jugong Apt., Wooman-dong,
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the
Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the
Patent Law, as Above.
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	14 Sheet(s)	14,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	38 Claim(s)	1,325,000 won
[Total]	1,368,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

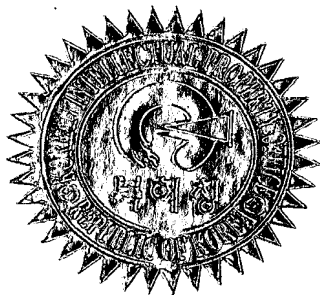
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0009097
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 13일
Date of Application FEB 13, 2003

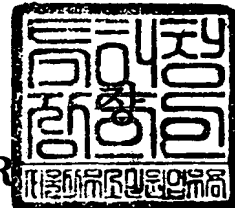
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 04 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2003.02.13
【국제특허분류】	C01B
【발명의 명칭】	탄소 분자체 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Carbon molecular sieve and preparation method thereof
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박찬호
【성명의 영문표기】	PAK, Chan Ho
【주민등록번호】	680525-1551413
【우편번호】	137-131
【주소】	서울특별시 서초구 양재1동 양재우성아파트 108동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김지만
【성명의 영문표기】	KIM, Ji Man
【주민등록번호】	690822-1470616
【우편번호】	442-739

1020030009097

출력 일자: 2003/4/28

【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공아파트 111동 102호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이형익
【성명의 영문표기】	LEE,Hyung Ik
【주민등록번호】	750505-1409011
【우편번호】	442-750
【주소】	경기도 수원시 팔달구 우만동 우만주공아파트 407동 1405호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	14 면 14,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	38 항 1,325,000 원
【합계】	1,368,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은, 미세기공분율을 용이하게 증가시킬 수 있는, 탄소 분자체 제조를 위한 제1방법; 미세기공을 용이하게 증가시킬 수 있으며 구조규칙성을 향상시킬 수 있는, 탄소 분자체의 제조를 위한 제2방법; 미세기공 분율이 증가된 탄소 분자체; 미세기공 분율이 증가되고 구조규칙성이 유지되는 탄소 분자체; 탄소 분자체를 채용한 연료전지용 촉매 및 탄소 분자체를 채용한 연료전지용 촉매를 채용한 연료전지를 제공한다.

【대표도】

도 2a

【색인어】

탄소 분자체

【명세서】**【발명의 명칭】**

탄소 분자체 및 그 제조 방법 {Carbon molecular sieve and preparation method thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1A는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 분자체의 XRD 패턴이다.

도 1B는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 분자체의 질소 흡착-탈착 곡선이다.

도 2A는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소 분자체의 XRD 패턴이다.

도 2B는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소 분자체의 질소 흡착-탈착 곡선이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 분자체 (molecular sieve) 에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 탄소 분자체 (carbon molecular sieve) 에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 연료전지에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 연료전지용 촉매 및 촉매담체에 관한 것이다.

<6> 원래, 분자체 (molecular sieve) 라는 용어는 미국의 린데사(社)가 공업적으로 제조하고 있는 합성제올라이트의 상품명이다. 분자체는 지름이 균일한 가느다란 기공을 다량으로 가져 뚜렷한 흡착력을 보유하므로, 그 이름이 의미하는 바와 같이 분자를 체질하는 작용을 갖는다.

- <7> 현재는, 분자체라는 용어는 관용명칭이 되었으며, 균일한 크기의 기공이 입체적으로 정렬된 다공성 물질을 지칭하는 과학기술용어로 사용된다.
- <8> 분자체는, 균일한 기공크기로 인하여 특정 크기의 분자들에 대한 선택성을 나타내므로, 촉매, 촉매담체, 흡착제 등으로서 광범위하게 적용될 수 있다.
- <9> 탄소 분자체 (carbon molecular sieve) 는 주된 구성물질이 탄소인 분자체이다. 탄소 분자체는 제올라이트와 같은 금속 산화물 계열의 분자체 물질에 비하여 높은 열안정성과 수열안정성, 내화학적 및 친유기성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 탄소 분자체 역시 촉매담체, 흡착제, 센서, 전극재료 등과 같은 다양한 용도로 적용될 수 있다.
- <10> 탄소 분자체를 합성하는 방법의 일례로서, 코코넛 등의 천연식물성 원료를 열분해하거나, 합성고분자들을 열분해하는 방법이 알려져 있다. 이러한 방법에 있어서, 열분해 온도의 조절 및 산소 등에 의한 후처리에 의하여 기공크기 (poresize) 와 공극률 (porosity) 을 증가시킬 수 있으나, 그 증가에는 한계가 있다.
- <11> 탄소 분자체를 합성하는 방법의 또 다른 예가 대한민국 공개특허공보 특 2001-0001127호 및 특2002-0084372호에 개시되어 있다. 이 예에서는, 중형다공성 (mesoporous) 실리카 분자체가 주형 (template) 으로 사용되었으며, 탄수화물의 흡착, 중합, 열분해 과정을 거친 후 상기 주형을 용해시킴으로써, 균일한 크기의 기공과 구조 규칙성을 갖는 탄소 분자체가 제조된다. 이러한 방법에 있어서, 탄소 분자체의 표면적, 미세기공 (micropore) 과 중형기공 (mesopore) 의 비율 등을 조절하기 위해서는 주형으로 사용되는 실리카 분자체를 새롭게 설계하여 합성하여야 한다. 또한, 중형기공과 미세기공의 비율을 조절하는 것이 용이하지 않다.

<12> 연료전지 (Fuel Cell) 는 화석에너지를 대체할 수 있는 미래의

청정에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한 상온에서 작동가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용장비, 우주사업용장비 등과 휴대용 전자기기 분야에 폭넓게 사용 가능하다. PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), DMFC (direct methanol fuel cell), 등은 수소 또는 메탄올, 물, 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산해내는 전력생산 시스템으로서, 반응액체/가스가 공급되는 애노드와 캐소드가 있고 그 사이에 수소 이온 전도막이 들어있는 구조를 갖는다. 애노드에서는 촉매가 수소나 메탄올을 분해해서 수소이온을 형성하고 이것들이 수소이온전도막을 지난 후에 캐소드에서 촉매에 의해서 산소와 반응하여 전기를 생산하게 된다. 이러한 구조의 연료전지에서는 촉매의 중요성이 상당하다고 볼 수 있다. 현재 PEMFC의 경우에는 비정형질 탄소 담체에 Pt 입자를 분산시킨 것을 애노드와 캐소드 양극 모두 사용하고 있으며 DMFC의 경우는 애노드에는 PtRu, 캐소드에서는 Pt을 금속 입자 자체로 사용하거나 비정형 탄소 담체에 분산되어 있는 것을 사용하고 있다. 하지만 금속 입자 자체를 촉매로 이용하는 경우가 훨씬 더 좋은 반응성을 나타내기 때문에 금속이 담지된 촉매는 DMFC에서는 거의 사용하지 않고 있다. 하지만 촉매의 비용이 많은 부분을 차지하는 DMFC의 경우에는 가격 경쟁력을 확보하기 위해서는 촉매의 사용량을 감소시켜야만 한다. 이러한 것을 달성할 수 있는 방법의 하나로 현재의 비정형 탄소 담체보다 촉매 활성을 증가시키거나 분산도를 증가시킬 수 있는 탄소 담체를 사용하여 애노드나 캐소드에 사용되는 촉매 양을 감속시키고자 하는 노력이 이루어지고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 본 발명은, 미세기공을 용이하게 증가시킬 수 있는, 탄소 분자체 제조를 위한 제1 방법을 제공한다.
- <14> 본 발명은, 미세기공분율을 용이하게 증가시킬 수 있으며 구조규칙성을 향상시킬 수 있는, 탄소 분자체의 제조를 위한 제2방법을 제공한다.
- <15> 본 발명은, 미세기공분율이 증가된 탄소 분자체를 제공한다.
- <16> 본 발명은, 미세기공분율이 증가되고 구조규칙성이 유지되는 탄소 분자체를 제공한다.
- <17> 본 발명은 탄소 분자체를 채용한 연료전지용 촉매를 제공한다.
- <18> 본 발명은 탄소 분자체를 채용한 연료전지용 촉매를 채용한 연료전지를 제공한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <19> 본 발명에서 제공하는, 탄소 분자체 제조를 위한 제1방법은,
- <20> (a) 주형 (template)으로 이용되는 중형다공성 실리카 분자체 (mesoporous silica molecular sieve)의 기공에, 실리카 소중합체 (silica oligomer), 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier)를 포함하는 혼합물을 함침 (impregnation) 하는 단계;
- <21> (b) 상기 주형 내의 상기 탄소선구물질을 중합하여, 상기 주형의 기공 내에 상기 탄소선구물질 중합체를 형성하는 단계;
- <22> (c) 상기 (b)단계 후에, 상기 주형 내의 탄소선구물질 중합체를 열분해하여 탄화 (carbonizing) 하는 단계; 및

- <23> (d) 상기 (c)단계 후에, 상기 주형 및 실리카 소중합체를, 실리카만을 선택적으로 용해시킬 수 있는 용액으로 처리하여 제거하는 단계를 포함한다.
- <24> 제1방법의 작용은 다음과 같다. 탄소선구물질을 포함하는 혼합물에 실리카 소중합체를 첨가하고 중합 및 열분해과정을 거치면, 상기 주형의 중형기공은 탄소와 실리카 소중합체를 포함하는 고체로 채워진다. 주형을 제거하는 단계에서 실리카 소중합체가 같이 제거되고, 상기 고체의 실리카 소중합체가 차지하던 공간은 미세기공으로 전환된다. 물론, 상기 고체에는 실리카 소중합체가 차지하던 공간 외에도 다수의 미세기공이 형성되어 있다. 실리카 소중합체의 입자크기 및 함량을 조절함으로써, 탄소 분자체의 미세기공의 분율 및 미세기공의 크기를 인위적으로 조절할 수 있다.
- <25> 본 발명에서의 중형기공 (mesopore) 이라 함은 약 1nm 내지 약 80nm 의 크기를 갖는 기공을 말하며, 미세기공 (micropore) 이라 함은 약 1nm 이하의 크기를 갖는 기공을 말한다.
- <26> 이하에서는, 제1방법의 기술적 구성을 더욱 상세히 설명한다.
- <27> 주형으로 사용되는 중형다공성 실리카 분자체로서는, 예를 들면, 입방구조를 갖는 MCM-48 (Ia3d), 또 다른 입방구조를 갖는 SBA-1 (Pn3m), SBA-16 (Im3m), 기공이 불규칙하게 삼차원으로 연결된 구조를 갖는 KIT-1 또는 MSU-1, 일차원 중형기공이 미세기공으로 서로 연결된 구조를 갖는 SBA-15 등이 사용될 수 있다.
- <28> MCM-48은 Kim 등의 제시한 제조 방법에 의하여 준비될 수 있다 [Chem. Commun., 1998, 259]. SBA-1은 Kim과 Ryoo가 제시한 제조 방법에 의하여 준비될 수 있다 [Chem.

Mater., 1999, 11, 487]. SBA-15 및 SBA-16은 Kim과 Stucky가 제시한 제조 방법에 의하여 준비될 수 있다 [Chem. Commun., 2000, 1159].

<29> 실리카 소중합체는, 예를 들면, 테트라알킬오르쏘실리케이트 (tetraalkylorthosilicate) 를 가수분해함으로서 얻을 수 있다. 더욱 구체적인 예를 들면, TEOS (tetraethylorthosilicate) 와 염산수용액을 혼합하여 반응시킴으로써 실리카 소중합체를 얻을 수 있다. 실리카 소중합체의 평균입자크기를 특별히 한정하지는 않는다. 실리카 소중합체는 중합정도에 따라 다양한 평균입자크기를 가질 수 있고, 실리카 소중합체의 제거 후에는 탄소 분자체에 그 평균입자크기에 해당하는 미세기공이 형성된다. 예를 들면, 약 0.5 nm 내지 약 5 nm의 평균입자크기를 갖는 실리카 소중합체가 사용될 수 있다. 이 경우에, 약 0.5 nm 내지 약 5nm의 크기를 갖는 기공의 분율이 증가된 탄소 분자체를 얻을 수 있다. 탄소 분자체에 형성되는 약 1nm 이하의 미세기공을 더욱 증가시키기 위해서는, 실리카 소중합체의 평균입자크기는 약 1 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<30> 상기 탄소선구물질은 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물이다. 탄소선구물질의 예를 들면, 탄수화물 (carbohydrates), 모노머 (monomer) 등이 있다.

<31> 탄수화물은 단당류, 소당류 및 다당류로 분류된다. 더욱 바람직하게는 단당류, 소당류, 또는 이들의 혼합물을 사용한다. 단당류의 대표적인 예로서는, 글루코오스, 프룩토오스, 만노오스, 갈락토오스, 리보오스, 크실로오스 등이 있으며, 이들은 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다. 소당류는 과당류 또는 올리고당이라고도 하며, 2개 이상의 단당류가 글리코시드 결합을 한 것이다. 소당류는, 단당 2개로 이루어지는 이당류로부터 단당 10개로 이루어지는 십당류까지의 당류를 총칭한다. 소당류는, 구성당이 한 종류로

이루어지는 단순한 것과, 2종류 이상으로 이루어지는 복잡한 것이 있다. 소당류 중에서, 자연계에 유리 상태로 존재하는 것은 주로 이당류가 많은데, 이당류의 구체적인 예를 들면, 사탕수수에 함유되어 있는 수크로오스, 녹말의 아밀라아제 소화물이며 엿의 원료인 말토오스(맥아당), 포유류의 젖 속에 있는 락토오스(젖당) 등이 있다.

<32> 이러한 당의 환원기와 당 또는 당 이외의 화합물의 히드록시기는 탈수축합반응을 겪을 수 있다.

<33> 탄소선구물질로서 사용될 수 있는 모노머의 대표적인 예로서는 퍼퓨릴알콜 (furfuryl alcohol) 등이 있다.

<34> 상기 캐리어는 액체상태이며, 실리카 소중합체를 위한 분산매질의 역할, 탄소선구 물질을 용해하는 용매의 역할, 및 실리카 소중합체와 탄소선구물질을 상기 주형의 기공으로 운반하는 운반매체의 역할을 한다. 상기 캐리어는, 예를 들면, 물, 유기용매 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 유기용매는 알콜계물질 (alcohols) 일 수 있다. 더더욱 바람직하게는, 상기 알콜계물질로서는 에탄올을 사용할 수 있다. 퍼퓨릴알콜은 탄소선구물질로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 캐리어로서 사용될 수도 있다. 또한, 탄소선구물질로서 사용되는 퍼퓨릴알콜은 그 자체가 캐리어일 수도 있다.

<35> 상기 혼합물은 산 (acid) 을 더 포함할 수 있다. 산은 탄소선구물질의 축합 또는 중합을 촉진하는 역할을 한다. 상기 산 (acid) 은, 예를 들면, 황산, 염산, 질산, 술폰산 (sulfonic acid), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 술폰산의 대표적인 예로서는 메틸술폰산 등이 있다.

- <36> 상기 혼합물에 있어서 각 구성성분의 함량은, 본 발명의 목적에 부합하는 한, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 혼합물 중의 각 구성성분의 함량은 다음과 같을 수 있다.
- <37> 실리카 소중합체의 함량이 너무 낮으면 미세기공분율의 증가 효과가 미미해질 수 있고, 너무 높으면 제조된 탄소 분자체의 구조가 깨질 수 있다. 이러한 점을 고려하여 실리카 소중합체의 함량은, 예를 들면, 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 1 내지 약 40 중량부 정도일 수 있다.
- <38> 캐리어의 함량이 너무 낮으면 상기 주형에 대한 상기 혼합물의 함침이 용이하게 이루어지지 않을 수 있고, 너무 높으면 상기 주형 내의 탄소성분 충전률이 과도하게 감소될 수 있으며 그에 따라 (a) 및 (b) 단계의 반복 횟수를 과도하게 증가시켜야 하는 번거로움이 발생할 수 있다. 이러한 점을 고려하여 캐리어의 함량은, 예를 들면, 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 300 내지 약 1000 중량부 정도일 수 있다.
- <39> 산의 함량은 너무 낮으면 산의 첨가에 따른 탄소선구물질의 축합 또는 중합의 촉진 효과가 미미할 수 있고, 너무 높더라도 상기 촉진효과는 포화될 수 있다. 이러한 점을 고려하여 산의 함량은, 예를 들면, 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 1 내지 약 30 중량부 정도일 수 있다.
- <40> 제1방법의 (a)단계는, 실리카 소중합체 (silica oligomer), 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier) 를 포함하는 혼합물을, 상기 주형 즉, 중형다공성 실리카 분자체의 기공에 함침하는 것이다. 함침하는 방법의 구체적인 예는 매우 다양할 수 있다. 예를 들면, 단순히 상기 혼합물과 상기 주형을 혼합함으로써, 상기 혼합물과 상기 주형의 접촉을 통한 함침이 이루어질 수 있다.

- <41> 제1방법의 (b)단계는, 상기 주형에 함침된 상기 혼합물 중에 포함된 탄소선구물질
을 중합하는 단계이다. 상기 주형의 기공 내의 탄소선구물질을 중합함으로써, 상기 주형
의 기공 내에 상기 탄소선구물질 중합체를 형성한다. 탄소선구물질의 중합은, 예를
들면, 열처리에 의하여 이루어질 수 있다. 열처리 온도가 너무 낮으면 중합이 미미하게
이루어질 수 있고, 너무 높으면 생성되는 탄소분자체의 균일도가 감소할 수 있다. 이러
한 점을 고려하여, 상기 혼합물이 함침된 상기 주형을 열처리하는 온도는, 예를 들면,
약 50 내지 약 250 °C 정도로 할 수 있다. 또는, 상기 열처리는 1차열처리 및 2차열처리
의 2 단계로 이루어질 수도 있다. 예를 들면, 1차열처리는 약 50 내지 약 150 °C의 온도
에서 수행하고, 2차열처리는 약 150 내지 약 250 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한
열처리단계를 통하여, 탄소선구물질의 중합이 발생할 뿐만아니라, 액체 캐리어의 건조
도 발생할 수 있다.
- <42> 제1방법의 (c)단계는 상기 주형의 기공 내에 형성되어 있는 탄소선구물질 중합체를
열분해하여 탄화 (carbonizing) 하는 단계이다. 상기 열분해의 구체적인 예를 들면, 탄
소선구물질 중합체를 내포하고 있는 상기 주형을, 400 내지 1400 °C의 비산화분위기에서
열처리하는 방법이 있다. 비산화분위기는 진공분위기, 질소분위기 및 불활성가스분위기
중에서 선택될 수 있다. 이 과정에서, 탄소선구물질 중합체의 탄화 뿐만아니라, 캐리어
및/또는 산 (acid) 의 증발 또는 분해 등에 의한 제거가 이루어진다.
- <43> 제1방법의 (d)단계는, 상기 주형과 실리카 소중합체를, 실리카만을 선택적으로 용
해시킬 수 있는 용액으로 처리하여, 제거하는 단계이다. 실리카만을 선택적으로 용해시
킬 수 있는 용액은, 예를 들면, 불산수용액 또는 수산화나트륨수용액 등을 포함한다. 실
리카는 알칼리용융 또는 탄산염용해 등에 의하여 가용성인 규산염이 되며, 불산 (HF) 과

반응하여 침식되기 쉬운 SiF_4 를 형성하는 것으로 알려져 있다. 주형으로 사용된 실리카 분자체의 종류에 따라, 상기 주형 및 실리카 소중합체의 제거를 위한, 실리카 용해성 용액의 처리를 수회 반복하거나, 상기 용액에 에탄올을 더 첨가할 수도 있다. 주형이 제거됨으로써, 주형의 기공 내에 채워져 있던 탄소 분자체를 분리할 수 있게 된다. 또한, 탄소 분자체 내에 박혀있던 실리카 소중합체가 제거됨으로써, 탄소 분자체의 미세기공은 증가된다.

<44> 제1방법에 있어서, (c)단계 전에, (a)단계 및 (b)단계를 1회 이상 더 반복적으로 수행할 수도 있다. 그리하여, 주형의 기공 내에 더 많은 양의 탄소선구물질 중합체를 형성시킬 수 있다.

<45> 이하에서는, 탄소 분자체를 제조하기 위한 제2방법을 설명한다.

<46> 본 발명에서 제공하는, 탄소 분자체를 제조하기 위한 제2방법은,

<47> (aa) 다수의 중형기공 (mesopore) 과 상기 중형기공을 연결하는 다수의 미세기공 (micropore) 을 갖는, 구조화된 (odered) 중형다공성 실리카 분자체 (mesoporous silica molecular sieve) 인 주형 (template) 의 미세기공에,

<48> 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier) 를 포함하는 제1혼합물을 함침 (impregnation) 하는 단계;

<49> (bb) 상기 주형의 미세기공 내의 상기 탄소선구물질을 중합하여, 상기 주형의 미세기공 내에 상기 탄소선구물질의 중합체를 형성하는 단계;

- <50> (cc) 상기 주형의 중형기공에, 실리카 소중합체 (silica oligomer), 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier) 를 포함하는 제2혼합물을 함침 (impregnation) 하는 단계;
- <51> (dd) 상기 주형의 중형기공 내의 상기 탄소선구물질을 중합하여, 상기 주형의 중형기공 내에 상기 탄소선구물질의 중합체를 형성하는 단계;
- <52> (ee) 상기 주형 내의 탄소선구물질 중합체를 열분해하여 탄화 (carbonizing) 시키는 단계;
- <53> (ff) 상기 주형 및 실리카 소중합체를, 실리카만을 선택적으로 용해시킬 수 있는 용액으로 처리하여 제거하는 단계를 포함한다.
- <54> 제2방법의 특징은, 주형으로서 다수의 중형기공 (mesopore) 과 상기 중형기공을 연결하는 다수의 미세기공 (micropore) 을 갖는, 구조화된 (odered) 중형다공성 실리카 분자체를 사용한다는 것과, 상기 주형의 미세기공에 채워지는 혼합물과 상기 주형의 중형기공에 채워지는 혼합물을 달리한다는 것이다. 즉, 주형의 미세기공에 채워지는 혼합물에는 실리카 소중합체를 포함시키지 않으며, 반면에 주형의 중형기공에 채워지는 혼합물에는 실리카 소중합체를 포함시킨다.
- <55> 제2방법으로 제조된 탄소 분자체는, 다수의 중형탄소봉과 상기 중형탄소봉을 서로 연결하는 다수의 미세탄소봉으로 이루어진다. 중형탄소봉은 주형의 중형기공에 상응하는 직경을 가지며, 미세탄소봉은 주형의 미세기공에 상응하는 직경을 갖는다. 미세탄소봉에는 실리카 소중합체가 박혀있지 않았기 때문에, 미세탄소봉은 탄소 분자체의 구조 규칙

성을 유지할 수 있을 정도의 강도를 유지하게 된다. 중형탄소봉은 실리카 소중합체가 차지하던 공간을 포함한 증가된 미세기공을 갖게 된다.

<56> 제2방법에 있어서, 상기 주형은 다수의 중형기공 (mesopore) 과 상기 중형기공을 연결하는 다수의 미세기공 (micropore) 을 갖는, 구조화된 (ordered) 중형다공성 실리카 분자체 (mesoporous silica molecular sieve) 이며, 구체적인 예로서는 SBA-15, SBA-16 등이 있다.

<57> 제2혼합물 중의 실리카 소중합체의 평균입자크기는, 예를 들면, 약 0.5 nm 내지 약 5 nm 정도일 수 있다. 이 경우에, 약 0.5 nm 내지 약 5nm의 크기를 갖는 기공의 분율이 증가된 중형탄소봉을 포함하는 탄소 분자체를 얻을 수 있다. 탄소 분자체에 형성되는 약 1nm 이하의 미세기공을 더욱 증가시키기 위해서는, 실리카 소중합체의 평균입자크기는 약 1 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<58> 제1혼합물 및 제2혼합물 중의 탄소선구물질 및 캐리어는 앞에서 설명한 것과 같은 물질을 사용할 수 있다.

<59> 제1혼합물 및 제2혼합물은 산 (acid) 을 더 포함할 수 있다. 산 (acid) 은, 예를 들면, 황산, 염산, 질산, 술폰산, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.

<60> 상기 제1혼합물에 있어서 각 구성성분의 함량은, 본 발명의 목적에 부합하는 한, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 제1혼합물 중의 각 구성성분의 함량은 다음과 같을 수 있다.

- <61> 제1혼합물 중의 캐리어의 함량이 너무 낮으면 상기 주형에 대한 상기 혼합물의 함침이 용이하게 이루어지지 않을 수 있고, 너무 높으면 상기 주형 내의 탄소성분 충전률이 과도하게 감소될 수 있으며 그에 따라 함침 및 중합 단계의 반복 횟수를 과도하게 증가시켜야 하는 번거로움이 발생할 수 있다. 이러한 점을 고려하여 캐리어의 함량은, 예를 들면, 제1혼합물 중의 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 300 내지 약 1000 중량부 정도일 수 있다.
- <62> 제1혼합물 중의 산의 함량은 너무 낮으면 산의 첨가에 따른 탄소선구물질의 축합 또는 중합의 촉진효과가 미미할 수 있고, 너무 높더라도 상기 촉진효과는 포화될 수 있다. 이러한 점을 고려하여 산의 함량은, 예를 들면, 제1혼합물 중의 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 1 내지 약 30 중량부 정도일 수 있다.
- <63> 상기 제2혼합물에 있어서 각 구성성분의 함량은, 본 발명의 목적에 부합하는 한, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 제2혼합물 중의 각 구성성분의 함량은 다음과 같을 수 있다.
- <64> 제2혼합물 중의 실리카 소중합체의 함량이 너무 낮으면 미세기공분율의 증가 효과가 미미해질 수 있고, 너무 높으면 제조된 탄소 분자체의 구조가 깨질 수 있다. 이러한 점을 고려하여 실리카 소중합체의 함량은, 예를 들면, 제2혼합물 중의 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 1 내지 약 40 중량부 정도일 수 있다.
- <65> 제2혼합물 중의 캐리어의 함량이 너무 낮으면 상기 주형에 대한 상기 혼합물의 함침이 용이하게 이루어지지 않을 수 있고, 너무 높으면 상기 주형 내의 탄소성분 충전률이 과도하게 감소될 수 있으며 그에 따라 함침 및 중합 단계의 반복 횟수를 과도하게 증가시켜야 하는 번거로움이 발생할 수 있다. 이러한 점을 고려하여 캐리어의 함량은, 예

를 들면, 제2혼합물 중의 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 300 내지 약 1000 중량부 정도일 수 있다.

<66> 제2혼합물 중의 산의 함량은 너무 낮으면 산의 첨가에 따른 탄소선구물질의 축합 또는 중합의 촉진효과가 미미할 수 있고, 너무 높더라도 상기 촉진효과는 포화될 수 있다. 이러한 점을 고려하여 산의 함량은, 예를 들면, 제2혼합물 중의 상기 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 1 내지 약 30 중량부 정도일 수 있다.

<67> 제2방법의 (aa)단계는, 제1혼합물을 상기 주형의 미세기공에 함침하는 것이다. 함침하는 방법의 구체적인 예는 매우 다양할 수 있다. 예를 들면, 단순히 제1혼합물과 상기 주형을 혼합하여 제1혼합물과 상기 주형을 접촉시킴으로써, 모세관현상에 의하여 제1혼합물이 상기 주형의 미세기공에 함침될 수 있다. 제1혼합물이 상기 주형의 미세기공에만 선택적으로 함침되도록하기 위해서는, 상기 주형과 혼합되는 제1혼합물의 부피를 상기 주형의 미세기공의 부피에 근접하도록 하는 것이 더욱 바람직하다. 더욱 구체적인 예를 들면, 제1혼합물 중의 탄소선구물질의 양은, 제2혼합물 중의 탄소선구물질 100 중량부를 기준으로하여, 약 10 내지 약 50 중량부 정도로 할 수 있다.

<68> (bb)단계는, 예를 들면, 제1혼합물이 함침된 상기 주형을 약 50 내지 약 250 °C의 온도에서 열처리함으로써 수행될 수 있다. 상기 열처리는, (bb-1) 제1혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 150 °C의 온도에서 1차열처리하는 단계; 및 (bb-2) 상기 주형을 150 내지 250 °C의 온도에서 2차열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

<69> (dd)단계는, 예를 들면, 제2혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 250 °C의 온도에서 열처리함으로써 수행될 수 있다. 상기 (dd)단계는, (dd-1) 제2혼합물이 함침된 상기

주형을 50 내지 150 °C의 온도에서 1차열처리하는 단계; 및 (dd-2) 상기 주형을 150 내지 250 °C의 온도에서 2차열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

<70> (ee)단계는, 예를 들면, 탄소선구물질 중합체를 내포하고 있는 상기 주형을, 400 내지 1400 °C의 비산화분위기에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 비산화분위기는, 예를 들면, 진공분위기, 질소분위기 및 불활성가스분위기 중에서 선택될 수 있다.

<71> (ff)단계의 실리카만을 선택적으로 용해하는 용액은, 예를 들면, 불산수용액 또는 수산화나트륨수용액을 포함할 수 있다.

<72> 또한, 제2방법은, (ee)단계 전에, (cc)단계 및 (dd)단계를 1회 이상 더 반복적으로 포함할 수 있다.

<73> 제2방법에 관한 기타 세부 사항은 제1방법에서 설명한 내용이 적용된다.

<74> 본 발명에서의 미세기공 분율이라 함은, 80 nm 이하의 기공의 총부피 중에서 1 nm 이하의 미세기공이 차지하는 부피의 백분율을 의미한다. 본 발명의 제1방법 및 제2방법을 이용하여 제조된 탄소 분자체는, 다수의 중형기공과 다수의 미세기공을 포함하며, 80nm 이하의 전체 기공부피는 약 1.0 cm³/g 이상이고, 미세기공 분율은 약 35% 이상이다.

<75> 더욱이, 본 발명의 제2방법은, 다수의 중형탄소봉과 상기 중형탄소봉을 서로 연결하는 다수의 미세탄소봉을 포함하는 구조화된 탄소 분자체를 제공한다. 중형탄소봉은 사용된 주형의 중형기공에 상응하는 직경을 가지며, 미세탄소봉은 사용된 주형의 미세기공에 상응하는 직경을 갖는다. 중형탄소봉은 미세탄소봉으로 지지되어 탄소 분자체의 내부



구조를 형성한다. 중형탄소봉 사이의 공간은, 실질적으로 균일한 크기의 중형기공을 제공한다. 중형탄소봉은 실리카 소중합체의 제거에 의하여 증가된 미세기공분율을 갖는다.

<76> 본 발명에서 제공되는 탄소 분자체는, 예를 들면, 촉매담체, 흡착제, 센서, 전극재료 등과 같은 다양한 용도로 적용될 수 있다.

<77> 본 발명에 따른 탄소 분자체의 일 적용예로서, 본 발명에서는 연료전지용 촉매를 제공한다. 통상적으로 연료전지용 촉매는 기공을 갖는 촉매담체와 상기 기공에 위치하는 촉매금속을 포함할 수 있다. 본 발명의 연료전지용 촉매는 상기 촉매담체로서 본 발명에서 제공하는 탄소 분자체를 사용한다. 상기 촉매금속은, 예를 들면, 티타늄 (Ti), 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 알루미늄 (Al), 몰리브덴 (Mo), 셀레늄 (Se), 주석 (Sn), 백금 (Pt), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 텅스텐 (W), 이리듐 (Ir), 오스뮴 (Os), 로듐 (Rh), 니오븀 (Nb), 탄탈륨 (Ta), 납 (Pb), 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 연료전지용 촉매를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 다공성 촉매담체에 촉매금속전구체 용액을 함침시킨 후, 상기 촉매금속전구체를 환원하는 방법이 사용될 수 있다. 이러한 방법은 각종 문헌에 상세히 공지되어 있으므로, 여기에서는 더이상 상세하게 설명하지 않는다.

<78> 본 발명에서 제공하는 연료전지용 촉매는, 예를 들면, 인산형 연료전지, 고분자전해질막 연료전지, 직접메탄올 연료전지, 등에 채용될 수 있다. 이러한 연료전지의 구조 및 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예가 각종 문헌에 상세히 공지되어 있으므로 여기에서는 더이상 상세히 설명하지 않는다.

- <79> 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명의 기술적 구성을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 기술적 사상이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- <80> <실시예 1 --- 제1방법>
- <81> 0.94 g의 수크로오스, 3.75 g의 이차증류수, 0.11 g의 97중량% 황산수용액을 혼합하여 용액 A를 제조하였다. 0.63 g의 TEOS, 0.63 g의 에탄올, $10^{-3}M$ 염산수용액 0.21 g을 혼합한 후, 40 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써, 실리카 소중합체를 포함하는 용액 B를 제조하였다.
- <82> 용액 A와 용액 B의 혼합물을 1.0 g의 소성 처리된 SBA-15에 함침법을 이용하여 담지시켰다.
- <83> 이렇게 얻은 함침된 SBA-15를 100 °C에서 6시간 동안 건조시키고, 다시 160 °C에서 6시간 동안 열처리한다. 이렇게 열처리한 SBA-15에 다시 용액 A와 용액 B를 제조하여 혼합한 후 함침 및 건조 열처리 과정을 한차례 더 반복하였다. 이때, 용액 A와 용액 B의 양은 첫 번째에 비하여 60%로 감소시켰다.
- <84> 이렇게 얻은 SBA-15를 900 °C의 질소분위기 하에서 2시간 동안 열처리하였다.
- <85> 이렇게 얻은 SBA-15를 HF-H₂O-EtOH 혼합 용액 (10중량% HF, 10중량% H₂O, 80중량% EtOH)에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 교반 후 여과하고 이차 증류수로 5 차례 세척하였다. 이 교반-여과-세척 과정을 2차례 더 반복하였다. 최종적으로 얻은 탄소 분자체 시료를 100°C에서 12시간 동안 건조시켰다.

<86> 이렇게 얻은 실시예 1의 탄소 분자체에 대한 XRD 패턴을 도 1A에 나타내었으며, 질소 흡착-탈착 곡선을 도 1B에 나타내었다. 또한 실시예 1의 탄소 분자체의 공극률을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다.

<87> 【표 1】

	표면적 (m^2/g)	전체기공부피 ($< 80\text{nm}$) (cm^3/g)	중형기공부피 ($1\sim 80\text{nm}$) (cm^3/g)	미세기공부피 ($< 1\text{nm}$) (cm^3/g)	미세기공분율
선행기술 (CMK-3)	1480	1.44	0.99	0.45	0.31
실시예 1	1950	1.67	1.05	0.62	0.37
증가효과	32%	16%	6%	38%	20%

<88> 표 1에는 공개특허공보 특2002-0084372호에 기재된 탄소 분자체인 CMK-3에 대한 기공률 측정결과를 병기하였다. CMK-3는, 탄소선구물질로서 수크로오스를 사용하였으며, 주형으로서는 SBA-15를 사용하여 제조된 탄소 분자체이다. 그러나, 상기 공보에 개시된 발명은 실리카 소중합체를 이용하고 있지 않기 때문에, CMK-3의 제조에 있어서도 실리카 소중합체는 이용되지 않았다.

<89> 표 1에는, 각 탄소 분자체의, 표면적; 80nm 이하의 크기를 갖는 모든 기공의 부피를 측정한 전체기공부피, 1 내지 80 nm 의 크기를 갖는 중형기공의 부피, 1 nm이하의 크기를 갖는 미세기공의 부피, 및 전체기공부피 중에서 미세기공부피가 차지하는 분율인 미세기공분율을 나타내었다.

<90> 실시예 1의 탄소 분자체에 있어서, CMK-3에 비하여, 표면적은 약 32% 증가하였으며, 전체기공부피는 약 16% 증가하였으며, 중형기공부피는 약 6% 증가하였으며, 미세기공부피는 약 38% 증가하였으며, 미세기공분율은 약 20% 증가하였다.

- <91> 이는, 제조 과정에서 실리카 소중합체를 이용함으로써, 탄소 분자체의 공극률 또는 미세기공분율을 증가시킬 수 있음을 보여준다. 또한, 이로부터, 실리카 소중합체의 양이나 크기를 조절하여 탄소 분자체의 미세기공분율을 인위적으로 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- <92> <실시에 2 --- 제2방법>
- <93> 0.125 g의 수크로오스, 0.014 g의 97중량% 황산, 0.5 g의 이차증류수로 구성된 제1혼합물에 1.0 g의 소성 처리된 SBA-15를 함침시켰다.
- <94> 제1혼합물에 의하여 함침된 SBA-15를 100 °C에서 6시간 동안 건조시키고, 다시 160 °C에서 6시간 동안 열처리하였다.
- <95> 1.25 g의 수크로오스, 0.14 g 의 97% 황산 및 5.0 g의 이차 증류수로 구성된 용액 A를 제조하였다. 0.75 g의 TEOS, 0.25 g의 10^{-3} M HCl 수용액 및 0.75 g의 에탄올을 혼합한 후 40 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써, 실리카 소중합체를 포함하는 용액 B를 제조하였다.
- <96> 용액 A와 용액 B를 혼합하여 제2혼합물을 제조하였다. 제2혼합물에 열처리된 SBA-15를 함침시켰다.
- <97> 제2혼합물에 의하여 함침된 SBA-15를 100 °C에서 6시간 동안 건조시키고, 다시 160 °C에서 6시간 동안 열처리한다. 이렇게 열처리된 SBA-15에 다시 한번 제2혼합물을 함침시키고, 건조 및 열처리 과정을 반복하였다.
- <98> 이렇게 얻어진 SBA-15를 900 °C의 질소 분위기 하에서 2시간 동안 열처리하였다.

<99> 이렇게 얻어진 SBA-15를 HF-H₂O-EtOH 혼합 용액 (10% HF, 10% H₂O, 80% EtOH)에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 교반 후 여과하고 이차 증류수로 3-5 차례 세척하였다. 이 교반-여과-세척 과정을 2차례 더 반복하였다. 최종적으로 얻은 탄소 분자체를 100℃에서 12시간 동안 건조시켰다.

<100> 이렇게 얻은 실시예 2의 탄소 분자체에 대한 XRD 패턴을 도 2A에 나타내었으며, 질소 흡착-탈착 곡선을 도 2B에 나타내었다. 또한 실시예 2의 탄소 분자체의 기공률을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

<101> 【표 2】

	표면적 (m ² /g)	전체기공부피 (< 80nm) (cm ³ /g)	중형기공부피 (1~80nm) (cm ³ /g)	미세기공부피 (< 1nm) (cm ³ /g)	미세기공분율
선행기술 (CMK-3)	1480	1.44	0.99	0.45	0.31
실시예 2	1513	1.56	1.00	0.56	0.36
증가효과	2%	8%	1%	24%	20%

<102> 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 탄소 분자체에 있어서, CMK-3에 비하여, 표면적은 약 2% 증가하였으며, 전체기공부피는 약 8% 증가하였으며, 중형기공부피는 약 1% 증가하였으며, 미세기공부피는 약 24% 증가하였으며, 미세기공분율은 약 20% 증가하였다. 이는, 제조 과정에서 실리카 소중합체를 이용함으로써, 탄소 분자체의 공극률 또는 미세기공분율을 증가시킬 수 있음을 다시 한번 보여준다.

<103> 도 2A에 나타난 바와 같이, 2도 근처에서 피크가 형성되어 있다. 이는 실시예 2의 탄소 분자체를 구성하는 중형탄소봉들의 배열이 규칙적이라는 것을 의미한다.

<104> 이로부터, 본 발명의 제2방법으로 제조된 탄소 분자체에 있어서, 미세기공의 분율이 증가되었을 뿐만아니라, 중형탄소봉을 연결하는 미세탄소봉의 강도가 잘 유지되고 있음을 알 수 있다.

<105> <실시에 3 --- 연료전지용 촉매>

<106> 실시예 2에서 얻은 탄소 분자체 1 g을 비닐봉투에 넣었다. 다음에 H_2PtCl_6 1.099 g을 1 ml의 아세톤에 녹였다. 위의 용액을 탄소 분자체가 들어있는 비닐봉투에 넣고 혼합하였다. 5~10 분간 혼합한 후 공기 중에서 4시간 동안 상기 용액을 건조하였다. 건조된 탄소 담체를 도가니로 옮긴 후 60 °C의 온도에서 다시 건조하였다. 상기 도가니를 전기로 속에 넣고 10분간 질소를 공급한 후 공급가스를 수소로 전환한 다음 200 °C의 온도에서 촉매환원을 실시하였다. 그리고 나서, 공급가스를 질소로 전환하고 전기로의 온도를 10분 동안 250 °C 까지 상승시켜서 2시간 동안 유지한 다음 상온으로 떨어뜨렸다.

<107> 이렇게 제조된 Pt 촉매, 상업적으로 입수한 이오노머 (ionomer) 및 IPA (isopropyl alcohol)로 이루어진 슬러리를, 스프레이법으로 카본페이퍼 위에 Pt의 양이 3 mg/cm²가 되도록 코팅한 후 열처리하여 캐소드를 제조하였다. 애노드에는 상업적으로 입수한 PtRu 합금촉매를 사용하였으며, 그 촉매담지량은 8 mg/cm²가 되도록 하였다. 전해질막으로서는 듀폰사의 제품인 나피온115를 사용하였다. 이렇게 구성된 단위전지에 2M 농도의 메탄올수용액과 공기를 흘려주면서 성능을 측정하였다.

<108> <비교예 1 --- 카본블랙의 사용>

<109> 촉매담체로서 탄소 분자체가 아닌 활성탄 분말이 사용된 이텍(E-TEK)사의 백금담지 카본촉매를 사용하여, 백금담지량이 3 mg/cm^2 인 캐소드를 제조한 것 외에는 실시예 3과 동일한 단위전지를 구성하여, 실시예 3과 같은 방법으로 성능을 측정하였다.

<110> 실시예 3과 비교예 1의 연료전지에 대하여, 0.3 V 의 전지전압에서의 전류밀도를 측정한 결과, 실시예 3의 연료전지는 112 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었으며, 비교예 1의 연료전지는 85 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었다. 이는, 종래의 활성탄 분말을 촉매담체로 사용하는 경우에 비하여, 본 발명의 탄소 분자체를 사용하는 경우에 있어서, 촉매의 활성이 더욱 증가하였음을 보여준다.

【발명의 효과】

<111> 본 발명의 제1방법을 사용함으로써, 탄소 분자체의 표면적 및/또는 미세기공 분율을 증가시킬 수 있다.

<112> 본 발명의 제2방법을 사용함으로써, 탄소 분자체의 구조규칙성을 유지하는 동시에 탄소 분자체의 표면적 및/또는 미세기공 분율을 증가시킬 수 있다.

<113> 본 발명의 탄소 분자체는 증가된 표면적 및/또는 미세기공 분율을 가짐으로써, 촉매금속을 담지할 수 있는 촉매담체로서의 활용도가 더욱 향상되었다.

<114> 본 발명의 연료전지용 촉매 및 이를 채용한 연료전지는, 종래의 활성탄 분말을 촉매담체로 사용한 경우에 비하여, 더욱 향상된 활성 및 효율을 나타낸다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(a) 중형다공성 실리카 분자체 (mesoporous silica molecular sieve) 인 주형 (template) 의 기공에, 실리카 소중합체 (silica oligomer), 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier) 를 포함하는 혼합물을 함침 (impregnation) 하는 단계;

(b) 상기 주형 내의 상기 탄소선구물질을 중합하여, 상기 주형의 기공 내에 상기 탄소선구물질 중합체를 형성하는 단계;

(c) 상기 주형 내의 탄소선구물질 중합체를 열분해하여 탄화 (carbonizing) 하는 단계; 및

(d) 상기 주형 및 실리카 소중합체를, 실리카만을 선택적으로 용해하는 용액으로 처리하여, 제거하는 단계를 포함하는,

탄소 분자체 (mesoporous carbon molecular sieve) 의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 주형은 MCM-48, KIT-1, MSU-1, SBA-1, SBA-3, SBA-15 및 SBA-16 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 실리카 소중합체의 평균입자크기는 0.5 nm 내지 5 nm 인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 탄소전구물질은 탄수화물인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 탄수화물은 단당류, 소당류 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 캐리어는 물, 유기용매 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 유기용매는 알콜계물질 (alcohols) 인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 알콜계물질은 에탄올인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물은 산 (acid) 을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 산 (acid) 은 황산, 염산, 질산, 술폰산, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계는, 상기 혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 250 ℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계는,

(b-1) 상기 주형을 50 내지 150 ℃의 온도에서 1차열처리하는 단계; 및

(b-2) 상기 주형을 150 내지 250 ℃의 온도에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서, 상기 (c)단계는, 탄소선구물질 중합체를 내포하고 있는 상기 주형을, 400 내지 1400 ℃의 비산화분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 상기 비산화분위기는 진공분위기, 질소분위기 및 불활성가스분위기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 15】

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계의 실리카만을 선택적으로 용해하는 용액은 불산수용액 또는 수산화나트륨수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 16】

제 1 항에 있어서, (c)단계 전에, (a)단계 및 (b)단계를 1회 이상 더 반복적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

(aa) 다수의 중형기공 (mesopore) 과 상기 중형기공을 연결하는 다수의 미세기공 (micropore) 을 갖는, 구조화된 (odered) 중형다공성 실리카 분자체 (mesoporous silica molecular sieve) 인 주형 (template) 의 미세기공에,

축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier) 를 포함하는 제1혼합물을 함침 (impregnation) 하는 단계;

(bb) 상기 주형의 미세기공 내의 상기 탄소선구물질을 중합하여, 상기 주형의 미세기공 내에 상기 탄소선구물질의 중합체를 형성하는 단계;

(cc) 상기 주형의 중형기공에, 실리카 소중합체 (silica oligomer), 축합 또는 중합될 수 있는 탄소함유화합물인 탄소선구물질 및 액체상태의 캐리어 (carrier) 를 포함하는 제2혼합물을 함침 (impregnation) 하는 단계;

(dd) 상기 주형의 중형기공 내의 상기 탄소선구물질을 중합하여, 상기 주형의 중형기공 내에 상기 탄소선구물질의 중합체를 형성하는 단계;

(ee) 상기 주형 내의 탄소선구물질 중합체를 열분해하여 탄화 (carbonizing) 시키는 단계;

(ff) 상기 주형 및 실리카 소중합체를, 실리카만을 선택적으로 용해하는 용액으로 처리하여, 제거하는 단계를 포함하는,

탄소 분자체 (mesoporous carbon molecular sieve) 의 제조 방법.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서, 상기 주형은 SBA-15 및 SBA-16 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 19】

제 17 항에 있어서, 제2혼합물 중의 실리카 소중합체의 평균입자크기는 0.5 nm 내지 5 nm 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 20】

제 17 항에 있어서, 제1혼합물 및 제2혼합물 중의 탄소선구물질은 탄수화물인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 21】

제 20 항에 있어서, 상기 탄수화물은 단당류, 소당류 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 22】

제 17 항에 있어서, 제1혼합물 및 제2혼합물 중의 캐리어는 물, 유기용매 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 23】

제 22 항에 있어서, 상기 유기용매는 알콜계물질 (alcohols) 인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 24】

제 23 항에 있어서, 상기 알콜계물질은 에탄올인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 25】

제 17 항에 있어서, 제1혼합물 및 제2혼합물은 산 (acid) 을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 26】

제 25 항에 있어서, 산 (acid) 은 황산, 염산, 질산, 술폰산, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 27】

제 17 항에 있어서, (bb)단계는, 제1혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 250 ℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 28】

제 17 항에 있어서, 상기 (bb)단계는,

(bb-1) 제1혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 150 ℃의 온도에서 1차열처리하는 단계; 및

(bb-2) 상기 주형을 150 내지 250 ℃의 온도에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 29】

제 17 항에 있어서, (dd)단계는, 제2혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 250 ℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 30】

제 17 항에 있어서, 상기 (dd)단계는,

(dd-1) 제2혼합물이 함침된 상기 주형을 50 내지 150 ℃의 온도에서 1차열처리하는 단계; 및

(dd-2) 상기 주형을 150 내지 250 ℃의 온도에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 31】

제 17 항에 있어서, 상기 (ee)단계는, 탄소선구물질 중합체를 내포하고 있는 상기 주형을, 400 내지 1400 ℃의 비산화분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 32】

제 31 항에 있어서, 상기 비산화분위기는 진공분위기, 질소분위기 및 불활성가스분위기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 33】

제 17 항에 있어서, 상기 (ff)단계의 실리카만을 선택적으로 용해하는 용액은 불산 수용액 또는 수산화나트륨수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 34】

제 17 항에 있어서, (ee)단계 전에, (cc)단계 및 (dd)단계를 1회 이상 더 반복적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 35】

다수의 중형기공과 다수의 미세기공을 포함하며, 80nm 이하의 전체 기공부피는 1.0 cm³/g 이상이고, 미세기공 분율은 35% 이상인 탄소 분자체.

【청구항 36】

제 35 항에 있어서, 상기 탄소 분자체는 다수의 중형탄소봉과 상기 중형탄소봉을 서로 연결하는 다수의 미세탄소봉을 포함하며, 상기 중형탄소봉은 상기 미세탄소봉으로 지지되어 내부구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소 분자체.

【청구항 37】

기공을 갖는 촉매담체와 상기 기공에 위치하는 촉매금속을 포함하는 연료전지용 촉매에 있어서,

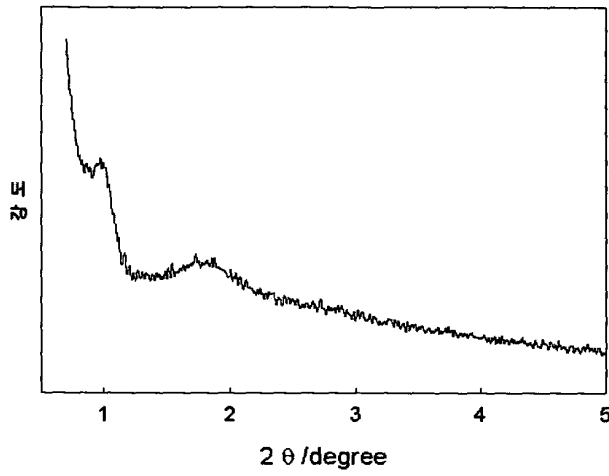
상기 촉매담체는 제 35 항 또는 제 36 항에 따른 탄소 분자체인 것을 특징으로 하는 연료전지용 촉매.

【청구항 38】

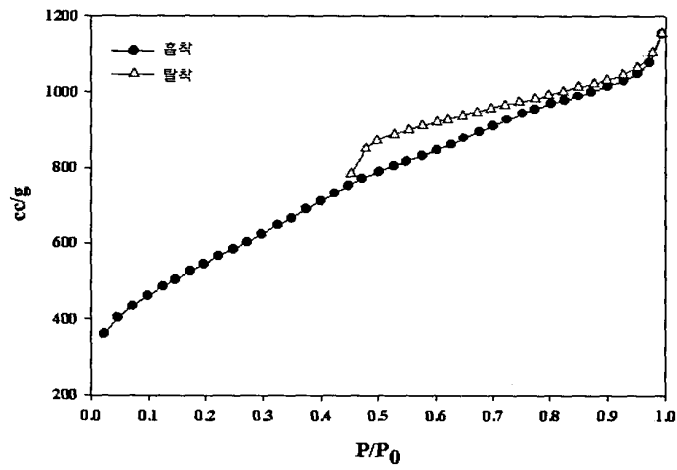
제 37 항에 따른 연료전지용 촉매를 채용한 연료전지.

【도면】

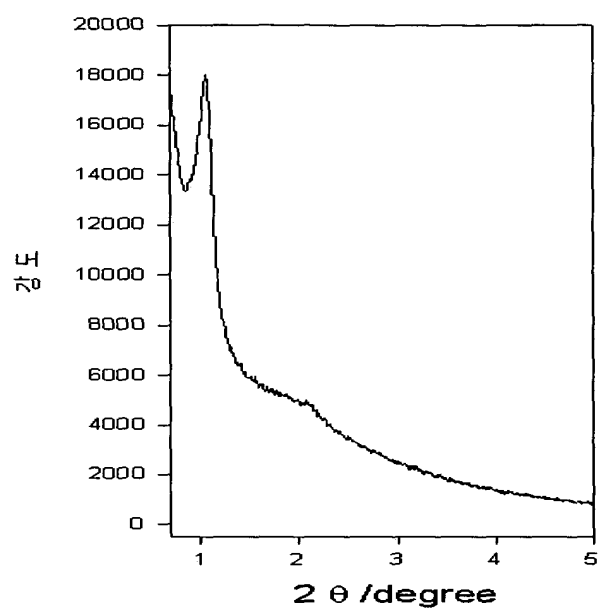
【도 1a】



【도 1b】



【도 2a】



【도 2b】

